

Rec'd PCT/PTO 10 MAR 2005 03-88

PCT/JP 03/10593

21.08.03

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 12 SEP 2003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 9月10日

出願番号

Application Number:

特願2002-264137

[ST.10/C]:

[JP2002-264137]

出願人

Applicant(s):

日本電気株式会社

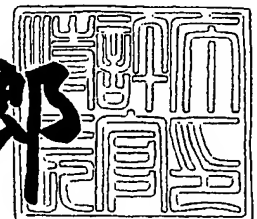
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2003年 6月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3047084

【書類名】 特許願

【整理番号】 34103710

【提出日】 平成14年 9月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 21/00  
C01B 31/00

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

    【氏名】 宮本 良之

【特許出願人】

    【識別番号】 000004237

    【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100110928

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 速水 進治

    【電話番号】 03-3461-3687

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 138392

    【納付金額】 21,000円

【その他】 国等の委託研究成果に係る特許出願（平成13年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「炭素系高機能材料技術の研究開発（海底石油生産支援システム研究開発）」に関する委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 2 - 2 6 4 1 3 7

【包括委任状番号】 0110433

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反応性グラファイト状層状物質の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 グラファイト状層状物質に含まれる空孔に隣接し、ダングリングボンドを有する原子同士を結合させることにより、前記空孔近傍のダングリングボンド数を減少させ、導入部を形成する工程と、

前記導入部に、前記グラファイト状層状物質を構成する分子あるいは原子を導入する工程と、

導入された前記分子あるいは原子と前記グラファイト状層状物質との間に、新たな結合を生じさせる工程と、

を含む反応性グラファイト状層状物質の製造方法。

【請求項2】 グラファイト状層状物質に空孔を形成する工程と、

前記空孔に隣接する原子同士を結合させることにより前記空孔近傍のダングリングボンド数を減少させ、導入部を形成する工程と、

前記導入部に、前記グラファイト状層状物質を構成する分子あるいは原子を導入する工程と、

導入された前記分子あるいは原子と前記グラファイト状層状物質との間に、新たな結合を生じさせる工程と、

を含む反応性グラファイト状層状物質の製造方法。

【請求項3】 請求項2に記載の製造方法において、空孔を形成する前記工程は、前記グラファイト状層状物質に電子ビームを照射する工程を含むことを特徴とする反応性グラファイト状層状物質の製造方法。

【請求項4】 請求項1乃至3いずれかに記載の製造方法において、導入部を形成する前記工程または新たな結合を生じさせる前記工程は、前記グラファイト状層状物質にアニーリングまたは光励起を施す工程を含むことを特徴とする反応性グラファイト状層状物質の製造方法。

【請求項5】 請求項1乃至4いずれかに記載の製造方法において、前記グラファイト状層状物質が、グラファイトを含むことを特徴とする反応性グラファイト状層状物質の製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至4いずれかに記載の製造方法において、前記グラファイト状層状物質が、窒素原子およびホウ素原子を主として含むことを特徴とする反応性グラファイト状層状物質の製造方法。

【請求項7】 請求項1乃至6いずれかに記載の製造方法において、前記グラファイト状層状物質が、ナノチューブの側壁を構成することを特徴とする反応性グラファイト状層状物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反応性グラファイト状層状物質の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

グラファイトや窒化ホウ素層などのグラファイト状層状物質や、その円筒構造で構成されるナノチューブは化学的な反応性が低い。グラファイト状層状物質に反応性を付与する方法として、反応性の官能基を化学的に修飾する方法や、欠陥を意図的に導入する方法が考えられる。このうち、欠陥を意図的に導入する方法として、カーボンナノチューブを構成する炭素原子の結合の一部を切断し、ダングリングボンド（未結合手）を形成する方法が提案されている（特許文献1）。

【0003】

【特許文献1】

特開平7-172807号公報

【0004】

この方法は、カーボンナノチューブに穴をあけたり、枝分かれを生じさせたり、またはこれを切断する方法としては効果的であった。しかし、カーボンナノチューブに大きなクレーター構造を形成する方法であるため、形成されたダングリングボンドから母体材料が腐食したり、劣化したりする可能性があり、材料を長期間使用することが困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記事情に鑑み、本発明は、母体材料の安定性が維持され、かつ化学的反応性の高い反応性グラファイト状層状物質の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、グラファイト状層状物質に含まれる空孔に隣接し、ダングリングボンドを有する原子同士を結合させることにより、前記空孔近傍のダングリングボンド数を減少させ、導入部を形成する工程と、前記導入部に、前記グラファイト状層状物質を構成する分子あるいは原子を導入する工程と、前記導入分子あるいは原子と前記グラファイト状層状物質との間に、新たな結合を生じさせる工程と、を含む反応性グラファイト状層状物質の製造方法が提供される。

【0007】

本発明において、反応性グラファイト状層状物質とは、化学的な反応性を有するグラファイト状層状物質のことをいう。グラファイト状層状物質とは、グラファイトや $h$ -BN（六方晶窒化ホウ素）等のように、六方晶系の主骨格を有する単層または多層物質をいう。

【0008】

本発明に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法において、母体材料であるグラファイト状層状物質中の空孔に隣接する原子は、エネルギー的に不安定なダングリングボンドを有する。本発明に係る製造方法は、このダングリングボンド同士を結合させ、また、新たな原子または分子の導入部を形成させる工程を含む。この工程は、母体材料を構造的に緩和させる工程である。

【0009】

「構造的に緩和させる」とは、系の内部エネルギーを低下させることをいい、これにより系のダングリングボンド数が減少する。空孔近傍を緩和させた場合、グラファイト状の蜂の巣構造よりはエネルギー的に不安定であるものの、準安定化された結合状態を有する構造が得られる。これが導入部である。

【0010】

さらに、生じた導入部にグラファイト状層状物質を構成する原子または分子を導入した後、導入分子あるいは原子と母体材料との間に、新たな結合を生じさせ

る工程を含む。本発明に係る製造方法においては、母体物質中の空孔近傍に導入部を形成した後、新たな原子または分子が導入されるため、導入された原子または分子と母体材料とが結合した際に、グラファイト状の蜂の巣構造に戻らず、準安定な構造が形成される。得られた準安定構造は、構造的に緩和されており、自発的消失が抑制されている。したがって、本発明に係る製造方法により、グラファイト状層状物質の構成成分以外の元素を用いた化学的な修飾を必要とせず、かつ高い化学的な反応性を有する構造を、安定的に形成することが可能である。

#### 【0011】

本発明の製造方法において、導入部を形成する前記工程または新たな結合を生じさせる前記工程は、前記グラファイト状層状物質にアニーリングまたは光励起を施す工程を含むことができる。こうすることにより、導入部または新たな結合をより一層効果的に生じさせるとともに、母体材料の骨格構造の劣化を抑制することができる。

#### 【0012】

本発明によれば、グラファイト状層状物質に空孔を形成する工程と、前記空孔に隣接する原子同士を結合させることにより前記空孔近傍のダングリングボンド数を減少させ、導入部を形成する工程と、前記導入部に、前記グラファイト状層状物質を構成する分子あるいは原子を導入する工程と、前記導入分子あるいは原子と前記グラファイト状層状物質との間に、新たな結合を生じさせる工程と、を含む反応性グラファイト状層状物質の製造方法が提供される。

#### 【0013】

本発明に係る製造方法は、グラファイト状の蜂の巣構造を有する母体材料に空孔を形成する工程を含むため、化学的な反応性を有する構造を効果的に形成することができる。また、一の空孔中あたりの原子数が制御されるため、母体材料の劣化を抑制することができる。

#### 【0014】

本発明の製造方法において、空孔を形成する前記工程は、前記グラファイト状層状物質に電子ビームを照射する工程を含むことができる。こうすることにより、空孔をより一層効果的に形成することができる。

## 【0015】

本発明の製造方法において、一の空孔あたりの原子空孔数が一または二である構成とすることができる。原子空孔数が二である場合、化学的な反応性を有する構造は、ダングリングボンドを伴わない。よって、ダングリングボンドと不純物等との反応や、母体材料の化学結合ネットワークが破壊を抑制することができる。したがって、母体材料の機械的強度等の低下が抑制された、反応性グラファイト状層状物質を安定的に製造することが可能となる。また、原子空孔数が一である場合も、反応性を有する構造がダングリングボンドを伴わない構造とすることができる。

## 【0016】

本発明の製造方法において、前記グラファイト状層状物質が、グラファイトを含むことができる。また、窒素原子およびホウ素原子を主として含むこともできる。これらの物質は、グラファイト状の蜂の巣構造を有しているため、本発明に係る製造方法により、効果的に活性化することができる。

## 【0017】

本発明の反応性グラファイト状層状物質の製造方法において、前記グラファイト状層状物質が、ナノチューブの側壁を構成していてもよい。こうすることにより、化学的な反応性に乏しいナノチューブを活性化し、かつ母体材料の化学結合ネットワークの破壊を抑制することができる。

## 【0018】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施の形態について説明する。

## 【0019】

図1は、母体材料となるグラファイト状層状物質の蜂の巣構造を示す。母体材料として、六方晶系の層状構造を有する物質、たとえば、グラファイト、 $h-BN$ （六方晶窒化ホウ素）などを用いることができる。母体材料は単層構造を有しても、多層構造を有してもよい。また、シート状の化合物であっても、円筒状の化合物であってもよい。層状の化合物として、たとえばHOPG（高配向性層状グラファイト）を用いることができる。また、円筒状の化合物として、たとえば



ナノチューブ構造を有する化合物を母体材料として用いることができる。また、六方晶  $BC_2N$  を用いることもできる。

#### 【0020】

図1の骨格構造を有するグラファイト状層状物質に、空孔を形成する。このとき、一の空孔あたりの原子空孔数を制御する。空孔サイズが大きいほど、母体材料が劣化しやすいためである。たとえば、一の空孔あたりの原子空孔数を六以下とすることができる。また、好ましくは、一の空孔あたりの原子空孔数を二以下とする。こうすることにより、後述するように母体材料に化学的な反応性を効果的に付与し、かつ母体材料の構造の劣化を抑制することができる。以下、一の空孔あたりの原子空孔数が一または二である場合を例に、本実施形態に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法について説明する。

#### 【0021】

図1の構造において、脱離原子1および脱離原子2のような、隣接する2個の原子を脱離させた場合、図2に示す構造が得られる。図2に示す構造は、隣接した2個の原子が脱離した空孔を有する。母体材料がグラファイト系の物質である場合、隣接する2個の炭素原子が脱離し、 $h-BN$ 系の材料である場合、互いに隣接する窒素原子およびホウ素原子が1個ずつ脱離する。

#### 【0022】

グラファイト状層状物質に空孔を形成する方法として、電子ビーム照射を用いることができる。こうすることにより、一の空孔あたりの原子空孔数を効果的に制御することができる。電子ビーム照射の方法として、たとえば、特開平10-139411号公報に記載の方法や、Hidefumi Hiura, J. Materials Research Vol. 16, p.1287 (2001) に記載の方法を用いることができる。

#### 【0023】

母体材料となるグラファイト状層状物質に空孔を形成する他の方法として、Heガス、Neガス、Arガス等、母体材料二原子分の質量に近い質量を有する不活性ガスイオンを照射する方法を用いることもできる。

#### 【0024】

次に、母体材料に形成された空孔に構造緩和過程を付与する。空孔周辺の原子

にはダングリングボンドが多数発生し、エネルギー的に不安定であるからである。構造緩和させることにより、空孔に隣接する原子同士が結合し、ダングリングボンド数が減少するとともに、空孔の拡大等の試料破壊が抑制される。

#### 【0025】

構造緩和の方法として、たとえば熱によるアニーリングを用いることができる。アニーリングは、たとえば1000 K以上の温度で10分以上5時間以下の処理とすることができる。また、アニーリングにかわり、局所的に光励起を生じさせ、原子運動を誘起することもできる。光励起の場合、室温中でたとえば $10^{-14}$ 秒以上 $10^{-12}$ 秒以下の処理とすることができる。

#### 【0026】

こうして、図3に示す導入部が得られる。母体材料中のダングリングボンド数の減少は、赤外線吸収スペクトルの解析や、STM（走査型トンネル顕微鏡）を用いた測定、また原子核の振動数変化測定の結果等から算出することができる。

#### 【0027】

得られた導入部に、母体材料の構成成分である分子あるいは原子を導入する。図4では、導入原子3および導入原子4からなる二原子分子を導入する場合が示されている。たとえば母体材料がグラファイト系物質の場合、 $C_2$ 分子を供給する。ここで、図2に示すように、空孔に隣接する原子同士が結合していない段階でこの分子を供給した際には、図1の構造に戻る。これに対し、本実施形態においては、空孔に隣接する原子同士が結合した後に $C_2$ 分子が供給されるため、エネルギー的に安定である図4の構造が得られる。すなわち、導入原子3および導入原子4は、導入部の長軸方向と $C_2$ 分子の結合軸が平行となるように導入される。導入される $C_2$ 分子は、エチレンやアセチレン等の炭化水素分子をプラズマ等で分解することにより得られる。たとえば、特開2001-262343号公報に記載の方法等を用いることができる。また、母体材料がBN系の物質である場合、たとえば窒素とHfB<sub>2</sub>混合ガスとをプラズマにより励起させてBN分子を発生させ、これを母体材料の導入部に導入する方法を採用することができる。

#### 【0028】

図4に示すように、導入部に導入原子3および導入原子4からなる二原子分子

を導入した後、再び構造緩和過程を付与する。上述と同様に、1000 K以上でのアニーリング、光励起等の方法を用いることができる。こうすることにより、導入分子あるいは原子と母体材料との間に、新たな結合が生じる。

#### 【0029】

こうして得られた構造が図5に示された構造である。図5の構造は、二個の五員環および二個の七員環とを含み、二個の七員環は、五員環の頂点同士を結合する単結合と、頂点および頂点と隣接する原子との二個の単結合とを含み、導入原子3と導入原子4との結合軸が、図1における脱離原子1と脱離原子2との結合軸から90°回転するように再配置された構造である。図5に示す構造は、準安定なStone-Wales型構造である。たとえばBN系物質において図5のStone-Wales型構造が存在する場合、ホウ素原子同士、窒素原子同士の化学結合を生じ、これらの同種元素結合による $\pi$ 電子軌道が窒化ホウ素のバンドギャップ中に準位を形成するため、母体材料に化学的な反応性が付与される。母体材料中への図5の構造の形成は、導入部への新たな原子または分子の導入量の測定や、FT-IR（フーリエ変換赤外分光法）、ラマン分光法などを用いた赤外吸収の観測により、確認することができる。

#### 【0030】

図5のStone-Wales型欠陥が図1の構造に変化するために必要な活性化エネルギーは数eVであるため、これは自発的な消滅が生じないため安定な構造である。また、この構造はダングリングボンドを伴わないため、化学反応が生じた際にも、母体材料自体の化学結合の破壊やそれに伴う材料の劣化が生じにくく、寿命が長い。

#### 【0031】

なお、図1の構造を有する母体材料に電子ビームを照射した際に生じる空孔は、図2に示す二原子空孔だけでなく、図6に示すような単原子空孔であってもよい。たとえば、母体材料としてBN化合物を用いた場合、B原子の方がエネルギー的に脱離しやすいため、図2の構造だけでなく図6の構造が生じる。この場合、アニーリングまたは光照射等により図7に示す構造を形成させる。図7において、脱離電子5はダングリングボンドを有するため、再び電子ビームを照射する

ことにより脱離電子5を脱離させる。脱離電子5の脱離後に、再度アニーリング等の構造緩和過程を付与することにより、図3の構造が得られる。したがって、以降二原子空孔を有する場合と同様に、化学的な反応性を有するStone-Wales型欠陥(図5)を生じさせることができる。

#### 【0032】

このように、本実施形態においては、母体材料となるグラファイト状層状物質に電子ビームを照射することによって得られた空孔として、二原子空孔と単原子空孔とが混在した場合においても、上記工程を繰り返すことにより、化学的な反応性を付与することが可能である。

#### 【0033】

本実施形態に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法は、以上図1から図5を用いて説明したように、グラファイト状層状物質に八員環を形成する工程と、八員環中に二個の原子または二原子分子を導入する工程と、八員環および八員環の長軸に平行な二つの単結合をそれぞれ共有する一対の五員環と、二個の原子または二原子分子と、から、二個の七員環と、二個の五員環とを形成する工程とを含む。また、単原子空孔が形成される場合、グラファイト状層状物質に九員環を形成する工程を含む。

#### 【0034】

なお、本実施形態により得られた反応性グラファイト状層状物質の応用分野に特に限定はない。たとえば、高い化学的な反応性を利用して、吸着材料、触媒担持材料として効果的に用いることができる。

#### 【0035】

##### (第1の実施形態)

本実施形態においては、母体材料としてグラファイトを用いる。母体材料は、図1に示す蜂の巣形の骨格構造を有する。

#### 【0036】

まず、図1の骨格構造を有するグラファイトに、電子ビームを照射する。たとえば、 $10^{-5}$  Pa程度の減圧条件下において、母体材料に4 kVの電子ビームを照射する場合、たとえば5 mm×5 mm×2 mmの試料あたり、電流量を10 m

A以上40mA以下とし、照射時間を1分以下とする。こうすることにより、脱離原子1および脱離原子2、すなわち隣接する二個の炭素分子が脱離し、母体材料に図2に示す二原子空孔が形成される。

## 【0037】

次に、空孔の形成された母体材料をアニーリングする。アニーリングは、たとえば1000k、30分の条件で行う。こうすることにより、空孔に隣接する炭素同士が結合し、図3に示す八員環構造が得られる。これが導入部となる。

## 【0038】

次に、図3の導入部に、導入原子3および導入原子4からなる二原子分子、すなわち $C_2$ 分子を導入する。こうすることにより、母体材料中に、図4に示す構造が生じる。 $C_2$ 分子は、エチレンガスやアセチレンガスのプラズマ分解により発生させ、これに母体物質を接触させて、導入する。

## 【0039】

そして、 $C_2$ 分子が導入された母体材料を、再度アニーリングする。アニーリングは、たとえば1000k、30分の条件で行う。こうすることにより、母体材料中に、図5に示すStone-Wales型欠陥が生じる。

## 【0040】

こうして得られた反応性グラファイトは、骨格中に図5に示す構造を有するため、化学的な反応性を有し、かつ、機械的強度が保持されている。

## 【0041】

なお、グラファイト中に形成された図5に示す構造のStone-Wales型欠陥が化学的な反応性を有することは、Sara Letardi, Massimo Celino, Fabrizio Cleri, Vittorio Rosato, Surface Science Vol. 496, p.33 (2002)において、Stone-Wales型欠陥近傍の原子の化学結合力が他の原子と比較して上回っていることから裏付けられる。

## 【0042】

## (第2の実施形態)

本実施形態においては、母体材料としてh-BNを用いる。本実施形態においても、母体材料は図1に示す蜂の巣形の骨格構造を有する。

## 【0043】

まず、第1の実施形態と同様にして、母体材料に電子ビームを照射する。こうすることにより、隣接するホウ素原子および窒素原子が一個ずつ脱離し、図2に示す空孔が得られる。次いで、第1の実施形態と同様にして、アニーリングを行い、図3の導入部を形成させる。そして、窒素と $\text{HfB}_2$ 混合ガスとをプラズマにより励起させてBN分子を発生させ、これを母体材料に接触させることにより、導入部に導入する。こうして得られた図4の構造に、再度アニーリングを施し、図5に示す構造のStone-Wales型欠陥を形成する。

## 【0044】

本実施形態においても、得られた反応性 $\text{h-BN}$ は化学的な反応性を有し、かつ、機械的強度が保持されている。

## 【0045】

## 【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、グラファイト状層状物質に含まれる空孔に隣接する原子同士を結合させることにより空孔近傍のダングリングボンド数を減少させ、導入部を形成し、この導入部に、グラファイト状層状物質を構成する分子あるいは原子を導入し、導入分子あるいは原子とグラファイト状層状物質との間に、新たな結合を生じさせることにより、母体材料の安定性が維持され、かつ化学的反応性の高い反応性グラファイト状層状物質を安定的に製造する方法が実現される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法の一例を説明するための図である。

## 【図2】

本発明に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法の一例を説明するための図である。

## 【図3】

本発明に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法の一例を説明するため

の図である。

【図 4】

本発明に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法の一例を説明するための図である。

【図 5】

本発明に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法の一例を説明するための図である。

【図 6】

本発明に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法の一例を説明するための図である。

【図 7】

本発明に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法の一例を説明するための図である。

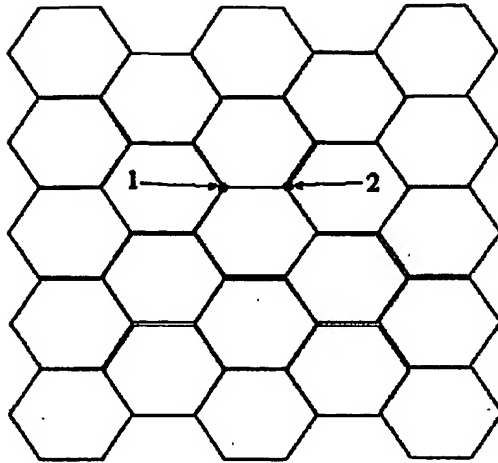
【符号の説明】

- 1 脱離原子
- 2 脱離原子
- 3 導入原子
- 4 導入原子
- 5 脱離原子

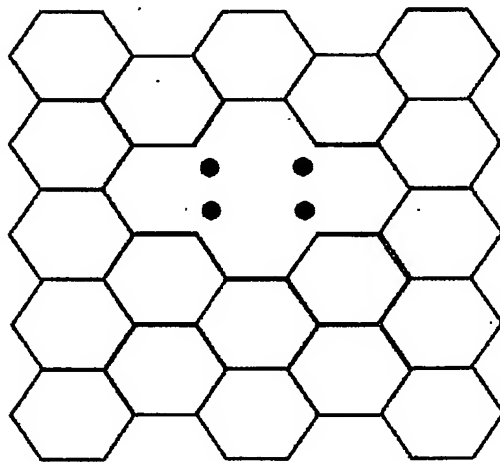
【書類名】

図面

【図 1】

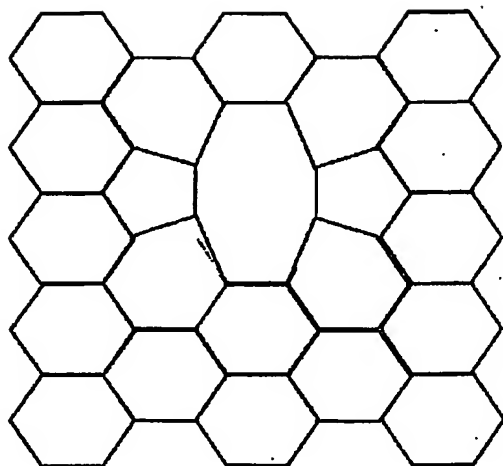


【図 2】

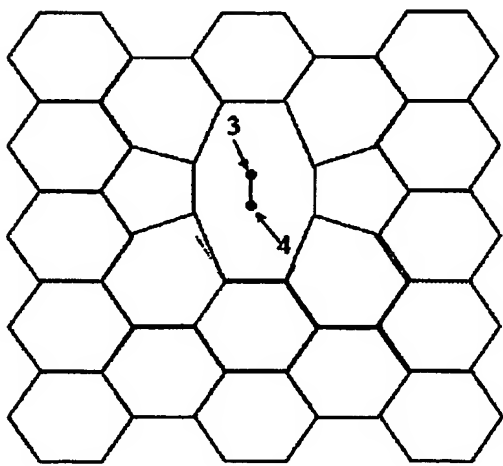




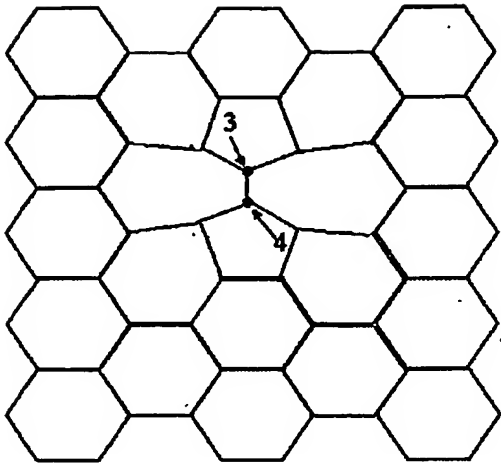
【図3】



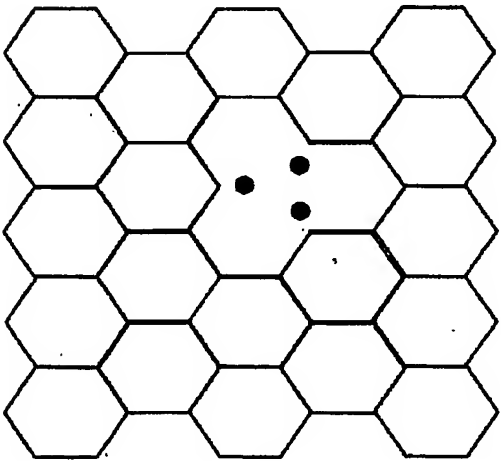
【図4】



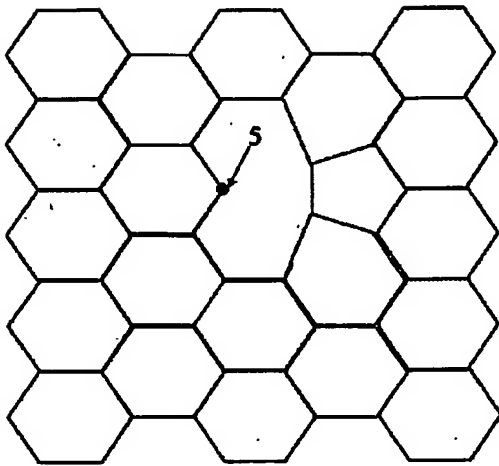
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 母体材料の安定性が維持され、かつ化学的反応性の高い反応性グラファイト状層状物質の製造方法を提供する。

【解決手段】 グラファイト状層状物質に含まれる空孔に隣接する原子同士を結合させることにより空孔近傍のダングリングボンド数を減少させ、導入部を形成する工程を施す。次に、生じた導入部に、グラファイト状層状物質を構成する原子の二原子分子である導入原子 3 および導入原子 4 を導入する。そして、導入原子 3 および導入原子 4 とグラファイト状層状物質との間に、新たな結合を生じさせる。

【選択図】 図 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004237]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名	日本電気株式会社